

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平7-126859

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl.⁶
C 23 C 22/36

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-303390

(22)出願日 平成5年(1993)11月9日

(71)出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社

東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72)発明者

迫 良輔
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

(74)代理人 弁理士 山本 忠

(54)【発明の名称】アルミニウム及びアルミニウム合金用6価クロムフリーの化成表面処理剤

(57)【要約】

【目的】従来のクロメート処理と同等以上の耐食性と塗装との密着性を付与するアルミニウム及びアルミニウム合金用6価クロムフリーの化成表面処理剤の提供。

【構成】リンを含有する酸基を有する酸イオン(A)と3価クロムイオン、及び3価クロムを有する化合物イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(B)とフッ化物、錯フッ化物から選ばれる少なくとも1種のフッ素化合物(C)を含有し、且つ6価クロムイオンを含まないアルミニウム及びアルミニウム合金用6価クロムフリーの化成表面処理剤及び前記(A)、(B)及び(C)の他にさらにZn、Ni、Co、Mn、Zr、Ti、Sn、W及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属化合物(D)を含有し、且つ6価クロムイオンを含まないアルミニウム及びアルミニウム合金用6価クロムフリーの化成表面処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リンを含有する酸基を有する酸イオン(A)と3価クロムイオン、及び3価クロムを有する化合物イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(B)とフッ化物、錯フッ化物から選ばれる少なくとも1種のフッ素化合物(C)を含有し、且つ6価クロムイオンを含まないことを特徴とするアルミニウム及びアルミニウム合金用6価クロムフリーの化成表面処理剤。

【請求項2】 リンを含有する酸基を有する酸イオン(A)と3価クロムイオン、及び3価クロムを有する化合物イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(B)とフッ化物、錯フッ化物から選ばれる少なくとも1種のフッ素化合物(C)と、Zn、Ni、Co、Mn、Zr、Ti、Sn、W及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属化合物(D)とを含有し、且つ6価クロムイオンを含まないことを特徴とするアルミニウム及びアルミニウム合金用6価クロムフリーの化成表面処理剤。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルミニウム及びアルミニウム合金を素材とする自動車ボディー、自動車部品、熱交換器、建材、家電用部品、飲料缶等の全ての成型加工品、鋳造品、及びシートコイルの6価クロムフリーの化成表面処理剤に関する 20

【0002】

【従来技術】 アルミニウム及びアルミニウム合金用の化成処理法に関して、クロム酸クロメート、リン酸クロメート等のクロメート化成処理法が公知であり、主に素材表面に耐食性、塗料との密着性を与えることを目的に使われている。これら化成処理法は、反応型であるため複雑な形状を成型物に均一な皮膜を形成させることができる利点があり、エアコン用熱交換器、DI缶、鋳造部品等に適用され、優れた耐食性、塗料密着性を付与するものである。しかし、これらの処理液は有害性の高い6価クロムを含有しているため、廃水処理を行う際には処理液及び余剰の処理液を洗い落とした水洗液を還元処理する手間が必要である。また、クロム酸クロメート処理においては形成された皮膜中にも6価クロムを含有しているため安全性の点であまり歓迎されない。そのため、6価クロムを含まない処理剤が望まれ検討されている。 30

【0003】 クロムを含まないノンクロメート系表面処理法に関しては、米国特許第4148670号「ジルコニウム、またはチタンもしくはこれらの混合物とリン酸塩とフッ化物を含む組成物」、米国特許第4191596号「ポリアクリル酸、もしくはポリアクリル酸エステル、フッ化ジルコニウム酸、フッ化チタン酸、もしくはフルオロ硅酸を含む組成物」、及び特開昭52-131937号「ジルコニウムまたはチタン或いはこれらの混合物、ホスフェート及びフッ化物を含むpH1~4の水性処理液で処理する方法」等が開示されている。これら 40

の処理法は処理液中に6価クロムを含まない利点があるものの、クロメート処理法に比べて耐食性及び塗料密着性が劣るため用途は限定されるという欠点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来のクロメート処理は、処理液中に6価クロムを含有しているため安全性が低く、特別な排水処理設備を必要とするという課題であった。本発明は、この課題を解決することを目的とした6価クロムを含まない処理液であって、従来のクロメート処理と同等レベルの耐食性と塗装との密着性を付与するアルミニウム、及びアルミニウム合金の表面処理剤を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、リンを含有する酸基を有する酸イオン(A)と、3価クロムイオン、及び3価クロムを有する化合物イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(B)とフッ化物、錯フッ化物から選ばれる1種または2種以上のフッ素化合物(C)を含有し、且つ6価クロムイオンを含まない処理液、又は前記(A) (B) 及び(C) の他にZn、Ni、Co、Mn、Zr、Ti、Sn、W及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属化合物(D)とを含有し且つ、6価クロムイオンを含まない処理液でアルミニウム及びアルミニウム合金の表面を化成処理することで前記課題を解決できることを新たに見い出し本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明はリンを含有する酸基を有する酸イオン(A)と3価クロムイオン、及び3価クロムを有する化合物イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(B)とフッ化物、錯フッ化物から選ばれる少なくとも1種のフッ素化合物(C)を含有し、且つ6価クロムイオンを含まないことを特徴とするアルミニウム及びアルミニウム合金用6価クロムフリーの化成表面処理剤を提供する。

【0007】 また本発明はリンを含有する酸基を有する酸イオン(A)と3価クロムイオン、及び3価クロムを有する化合物イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(B)とフッ化物、錯フッ化物から選ばれる少なくとも1種のフッ素化合物(C)と、Zn、Ni、Co、Mn、Zr、Ti、Sn、W及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属化合物(D)とを含有し、且つ6価クロムイオンを含まないことを特徴とするアルミニウム及びアルミニウム合金用6価クロムフリーの化成表面処理剤を提供する。

【0008】 以下、本発明の構成を詳述する。本発明において対象とするアルミニウム及びアルミニウム合金はアルミニウム板、アルミニウム合金板及びアルミニウムダイキャスト材等である。

【0009】 本発明に用いられるリンを含有する酸を

有する酸イオン（A）は、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ホスホン酸イオン、ホスフィン酸イオン、ピロリン酸等の縮合リン酸イオン等であつて、水溶液中で解離してリンを含有する酸基を有する酸イオンを与える化合物、例えばオルトリン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸等の縮合リン酸、フィチン酸等の有機リン酸、及びこれらのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アミン化合物などの可溶性塩類によって供給される。

【0010】3価のクロムイオン、及び3価クロムを有する化合物イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン（B）は、水溶液中で解離して3価クロムイオン、もしくは3価クロムの錯イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン等の3価クロム化合物イオンを与える化合物で、硫酸、硝酸、リン酸、フッ酸、酢酸、蟻酸等の無機酸塩、有機酸塩等によって供給される。

【0011】フッ素化合物（C）は、素材であるアルミニウム又はアルミニウム合金のエッティング化剤であり、水溶液中で遊離したフッ素イオンを与える化合物、例えばフッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化水素酸、チタンフッ化水素酸、及びこれらの水溶性塩等のフッ化物、または錯フッ化物を用いることができる。

【0012】Zn、Ni、Co、Mn、Zr、Ti、Sn、W及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属化合物（D）は、これら金属の酸化物、水酸化物、錯化合物、及び無機酸、有機酸の塩などであり、水溶液中で該金属イオン、もしくは酸化物イオン、水酸化物イオン、錯イオン等の該金属化合物イオンを与える金属化合物である。これらの金属化合物の中でZr、Tiから選ばれる少なくとも1種が本発明の目的である耐食性向上に特に好ましいものである。

【0013】構成成分の量に関しては処理条件、目的等によって異なるため特定はしないが、より好ましくはリンを含有する酸イオン（A）を0.005～50g／1、特に好ましくは0.01～20g／1、3価のクロムイオン、及び3価クロムを有する化合物イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン（B）を0.005～50g／1、特に好ましくは0.01～20g／1、フッ素化合物（C）については、ある処理条件で皮膜を析出させるのに十分な素材のエッティングを成し得る必要量で、処理条件等によってその必要量は異なるため限定できないが、遊離したフッ素イオン濃度が0.005～30g／1にすることがより好ましく、0.01～10g／1が特に好ましい。金属化合物（D）は該金属化合物中の金属として0.005～50g／1、特に好ましくは0.01～20g／1である。また、本発明による処理液は、酸性であることが好ましく、pHで1～4であることがより好ましい。

【0014】この他に、酸化剤等の皮膜形成の促進剤、

キレート化合物等の処理液安定化剤、エッティング促進剤、あるいは抑制剤、浸透剤等本発明の目的や皮膜性能を損なわない範囲で添加しても構わない。

【0015】化成処理方法については、化成処理剤がアルミニウムまたはその合金と接触し、皮膜析出させることができれば構わず特に限定はしないが、通常は化成処理剤に素材を浸漬する方法、素材に化成処理剤をスプレーする方法が用いられる。化成処理液の温度、化成処理時間についても、構成成分の濃度、目的とする皮膜量によってコントロールする必要があるのでとくに限定するものではない。しかしながら、本発明の化成処理液の溶媒は水であり、温度については水の凝固点から沸点の間にするのが好ましく、20～70℃がより好ましい。時間は素材と化成処理剤が接触し素材をエッティングし皮膜析出し始めるまでの時間は最低限必要であり、1～60秒がより好ましい。

【0016】処理工程についても化成処理条件と同様特定しないが、前洗浄、水洗、化成処理、水洗、乾燥の工程が基本になる。通常は本処理を行う前に素材に付着した油分、汚れを取り除くためアルカリ脱脂剤、または酸性脱脂剤等で洗浄するか、湯洗、溶剤洗浄、あるいはこれら洗浄方法の組み合わせにより洗浄し、そのあと必要に応じては酸などによるデスマット、表面調整を行う。浸漬、スプレー等により本処理を行った後、蒸留水、脱イオン水、市水、工水等によって水洗を行い、加熱乾燥などにより付着水の除去を行う。付着水の除去は必ずしも加熱乾燥する必要はなく、風乾、エアブローでも構わない。なお、本皮膜上にシーリング、または塗装を行う場合、水系のシーリング剤、水系塗料等を適用させる場合は付着水の除去を行わずに連続して適用することができる。

【0017】

【作用】本発明の化成処理剤は、アルミニウム合金表面と化成反応することによって皮膜を表面に形成し、形成された皮膜は優れた耐食性と塗料密着性をアルミニウム素材表面に付与するものである。この機構としては、まず本化成処理剤の構成成分であるフッ素化合物（C）から供給されるフッ素イオンが、素材であるアルミニウムの溶解を促す。アルミニウム溶解に伴う酸化還元反応によって水素ガスが発生し、このためアルミニウム界面のpHが上昇する。このpHにおいて、リン含有酸イオン（A）と3価のクロムイオン、及び／または3価クロム化合物イオン（B）、及び特定の金属化合物（D）が不溶性の塩となって析出し不働態皮膜を形成すると考えられる。この皮膜がアルミニウム及びアルミニウム合金表面に優れた耐食性、及び塗料との密着性を付与すると考えられる。

【0018】

【実施例】次に実施例によって本発明を説明するが、本実施例は単なる一例に過ぎず本発明を限定するものでは

ない。以下、試験片についての耐食性評価方法及び塗料との密着性評価方法は以下の通りである。

(耐食性評価方法) 試験板について、塩水噴霧試験法JIS-Z-2371に基づき、塩水噴霧試験500時間後の白鏽発生面積で評価した。評価基準は以下の通りである。

○: 白鏽面積 10%以下

△: 白鏽面積 10%を超え、50%未満

×: 白鏽面積 50%以上

【0019】(塗料との密着性評価方法) 試験板上にエポキシ-尿素系塗料カンコート(関西ペイント(株)製)を乾燥塗膜厚5μになるようにバーコートし210℃で3分間加熱乾燥した。塗装板を沸騰した脱イオン水中に30分間浸漬した後、下地面に達する1mm角のゴパン目を100個作り、セロテープで剥離したときの塗膜残存数を数えた。

【0020】実施例1

純アルミ(A-1100, 70mm×150mm、厚さ0.11mm)を日本パーカライジング(株)製アルカリ脱脂剤ファインクリーナー315(30g/1、60℃、40秒間浸漬)を用いて脱脂した後、水洗し、重リン酸クロム1.6g/1、硝酸クロム1.8g/1、フッ化水素酸0.6g/1、過酸化水素0.2g/1、からなる水溶液中に50℃で30秒間浸漬処理し、水道水で洗浄した後80℃で30秒間乾燥した。

【0021】実施例2

実施例1で用いた水溶液の代わりに、オルトリニン酸1g/1、硝酸クロム1.2g/1、チタンフッ化水素酸1.1g/1、ホウフッ化水素酸0.5g/1、過酸化水素0.2g/1からなる水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0022】実施例3

A1-Mn系合金(A-3004, 70mm×150mm、厚さ0.15mm)を酸性脱脂剤日本パーカライジング(株)製パルクリーン400(20g/1、50℃、20秒間スプレー)を用いて脱脂した後、水洗して、重リン酸クロム5g/1、ジルコニウムフッ化水素酸4g/1、フッ化水素酸0.5g/1からなる水溶液を用いて40℃で20秒間スプレー処理し、水道水で洗浄した後50℃で2分間乾燥した。

【0023】実施例4

A1-Mg合金(A-5052, 70mm×150mm、厚さ2mm)を日本パーカライジング(株)製アルカリ脱脂剤ファインクリーナー315(30g/1、60℃、40秒間浸漬)を用いて脱脂した後、水洗して、フッ化クロム0.2g/1、酢酸クロム0.3g/1、フィチン酸1.0g/1、タンクステン酸ナトリウム0.1g/1、硅フッ化水素酸1g/1からなる水溶液に30℃、2分間浸漬処理した後、水道水で水洗して風乾した。

【0024】実施例5

実施例4で用いた水溶液の代わりに次亜リン酸アンモニウム0.5g/1、ビロリン酸1.5g/1、硝酸クロム1.0g/1、硝酸コバルト0.3g/1、フッ化水素酸0.5g/1、ジルコニウムフッ化水素酸0.5g/1、からなる水溶液を用いたこと以外は実施例4と同様に行った。

【0025】比較例1

純アルミ(A-1100, 70mm×150mm、厚さ0.11mm)を日本パーカライジング(株)製アルカリ脱脂剤ファインクリーナー315(30g/1、60℃、40秒間浸漬)を用いて脱脂した後、水洗し、日本パーカライジング(株)製クロム酸クロメート系化成処理剤アルクロム713を72g/1に希釀した水溶液に50℃、90秒間浸漬して処理を行った。処理後水道水で水洗した後、80℃、2分間加熱乾燥した。

【0026】比較例2

A1-Mn系合金(A3004, 70mm×150mm、厚さ0.15mm)を酸性脱脂剤日本パーカライジング(株)製パルクリーン400(20g/1、50℃、20秒間スプレー)を用いて脱脂した後、水洗して、日本パーカライジング(株)製リン酸クロメート系化成処理剤アルクロム702SLを47g/1、フッ化水素酸0.1g/1の水溶液を用いて40℃で20秒間スプレー処理を行った。処理後水道水で水洗した後、80℃、2分間加熱乾燥した。

【0027】比較例3

A1-Mn系合金(A3004, 70mm×150mm、厚さ0.15mm)を酸性脱脂剤日本パーカライジング(株)製パルクリーン400(20g/1、50℃、20秒間スプレー)を用いて脱脂した後、水洗して、日本パーカライジング(株)製リン酸ジルコニウム系処理剤アロジン4040を20g/1に希釀した水溶液を用いて50℃で20秒間スプレー処理を行った。処理後水道水で水洗した後、80℃、2分間加熱乾燥を行った。

【0028】表1に示した試験結果から明らかなように、本発明の実施例1～5はその処理液中に6価クロムを含まないため安全性は高く、処理液に6価クロムを含有する従来のクロメートである比較例1及び2と同等の耐食性、塗料密着性を有していることが判る。従来のノンクロム系化成処理である比較例3は、塗料密着性は優れるが耐食性は劣った。

【0029】

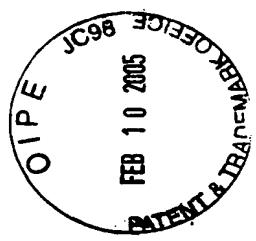
【発明の効果】本発明の処理剤は、処理剤中に6価クロムを含まないため安全性が高く、特別な廃水処理設備を必要とせず、本処理剤を用いた化成処理によって形成された皮膜は、優れた耐食性と塗料密着性を有しており極めて有用である。

【0030】

【表1】

表1

例	耐食性 (SST500E)	塗料密着性 (塗膜残存数)	処理液中のCr ⁶⁺ 濃度 (ppm)
実施例1	○	100/100	0
実施例2	○	100/100	0
実施例3	○	100/100	0
実施例4	○	100/100	0
実施例5	○	100/100	0
比較例1	○	100/100	1720
比較例2	○	100/100	3030
比較例3	×	100/100	0



THIS PAGE BLANK (USPTO)